

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—73602

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 17/66

識別記号

庁内整理番号  
7508—4G

⑭ 公開 昭和56年(1981)6月18日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 無水ニチオン酸ナトリウムの製造方法

⑯ 特 願 昭54—150639

⑯ 出 願 昭54(1979)11月22日

⑯ 発 明 者 孫蓮秀

大韓民国ソウル特別市城北区下  
月谷洞39—1

⑯ 発 明 者 魚勇善

大韓民国ソウル特別市道峰区倉  
洞609—143

⑯ 発 明 者 下鍾洪

大韓民国ソウル特別市江南区蠶  
室2洞 住公アパート280—204

⑯ 出 願 人 財団法人韓国科学技術研究所  
大韓民国ソウル特別市城北区下  
月谷洞39—1

⑯ 出 願 人 大韓製糖株式会社  
大韓民国京畿道仁川市中区北城  
洞1街6番地4号

⑯ 代 理 人 弁理士 津国肇 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

無水ニチオン酸ナトリウムの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ギ酸ナトリウムならびに、炭酸ナトリウムおよび重炭酸ナトリウムからなる群から選ばれたアルカリ金属化合物の水溶液を調製し、得られた水溶液に緩活性なカルボニルグループを有する有機溶媒中に吸収された二酸化イオウの混合物を約60℃～約85℃の温度で約20分～約80分の時間にわたって導入した後、得られた反応混合物を約60℃～約85℃の温度でさらに1～2時間反応させることを特徴とする無水ニチオン酸ナトリウムの製造方法。

2. 該有機溶媒がジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルホルムアミドおよびジエチルアセトアミドよりなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

3. 該アルカリ金属化合物が炭酸ナトリウムで、該有機溶媒がジメチルホルムアミドである特許請

求の範囲第1項に記載の製造方法。

4. 反応を常圧下で行なう特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

5. ギ酸ナトリウムの量が85～92重量部、該アルカリ化合物の量が炭酸ナトリウムとして48～58重量部又は重炭酸ナトリウムとして80～88重量部、該有機溶媒の量が870～550重量部、および水の量が該二酸化イオウの128重量部当たり170～260重量部である特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

6. 化学量論的当量より25%～85%過剰のギ酸ナトリウムを使用する特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

7. カスケード式に連結した複数の反応器の最初の反応器の第一の給液口に緩活性なカルボニルグループを有する有機溶媒中に吸収された二酸化イオウの混合物を連続供給し、同時にかつ連続してギ酸ナトリウムならびに、炭酸ナトリウムおよび重炭酸ナトリウムからなる群から選ばれたアルカリ金属化合物の水溶液を、攪拌下、約60℃～約

(2)

(1)

65℃の範囲に反応温度を保持しつつ該第一反応器の第二の入口を経て供給し、攪拌しかつ約60℃～約65℃の範囲に反応温度を保持しながら、カスケードでの反応を完結させ、さらに最終の反応器から放出されるニチオン酸ナトリウムを逡巡し回収することを特徴とするギ酸ナトリウム還元法による無水ニチオン酸ナトリウムの連続製造方法。

8. 該有機溶媒がジメチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドよりなるグループより選ばれたものである特許請求の範囲第7項に記載の製造方法。

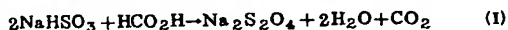
9. 該アルカリ金属化合物が炭酸ナトリウムで、該有機溶媒がジメチルホルムアミドである特許請求の範囲第7項に記載の製造方法。

10. 該カスケードでの反応混合物の全滞留時間が約1.5時間～約8時間である特許請求の範囲第7項に記載の製造方法。

11. カスケードに連結した複数の反応器の最初

(3)

式によりニチオン酸ナトリウムを生ずることは米国特許第2,010,615号で知られている。



又ニチオン酸ナトリウムの収率、純度さらに安定性の改善のため、この反応の変形が多数の先行特許、例えば米国特許第8,411,875、8,576,598、8,714,840、8,897,544、8,917,807、8,927,190および4,017,598号に提案されている。

これらの従来の特許はアルカリ金属のギ酸塩がアルカリ金属の重亜硫酸塩又は二酸化イオウおよびアルカリ金属化合物と反応し、それにより前記の式による反応で、それぞれ重亜硫酸塩とギ酸を生ずることを教えている。これらの全ての処理は反応媒体としてはアルコール、主としてメタノール、エタノールを利用しており、かつ一般にはメタノールが好ましいとされている(以下アルコール溶媒法と略記する)。

従来のアルコール溶媒法は満足すべき結果を与えてはいるが、次に示すすべてあるいはいずれかの操作上の欠点を有している。

(5)

特開昭56-73602(2)

の反応器の第一の給液口に1分当り14部の割合でジメチルホルムアミド中18%～20%の二酸化イオウを含有する溶液を連続供給し、同時にかつ連続して該最初の反応器の第二の入口を経て1分当り8.0部の割合で12%～16%の炭酸ナトリウムおよび21%～25%のギ酸ナトリウムを含有する水溶液を連続供給し、さらに該カスケード中の反応全滞留時間が約2時間、反応温度が約60°～約65℃の範囲にあり、最後の反応器から1分当り21.5部のスラリー流出速度で放出される生成物を回収することよりなる特許請求の範囲第7項に記載の製造方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は無水のニチオン酸アルカリの製造方法に関し、さらに詳しくはギ酸還元法によつて無水ニチオン酸ナトリウムを製造するための新しい改良方法に関する。

ニチオン酸ナトリウムはその還元力のため繊維材料の染色、漂白の分野で広く使用されている。

ギ酸が重亜硫酸ナトリウムと反応し、次の反応

(4)

(1) アルコールが揮発性であるため、反応温度60°～70℃においてアルコール濃度を維持するには還流装置が不可欠である。

(2) 最良の結果を得るためには、反応成分を正確な順序で加えなければならない。

(3) 反応系のpHが8.9未満になると生成したニチオン酸ナトリウムが分解する傾向にあるため、反応系のpHを8.9以上に維持するには、二酸化イオウを例えば2時間もしくはそれ以上の長時間にわたり、ゆつくりと反応系に添加する。

(4) 二酸化イオウの添加終了後、例えば、8時間又はそれ以上の、比較的長時間、反応をさらに行なわなければならない。

(5) ニチオン酸ナトリウムの収率改善には加圧が必要である。

(6) 反応中に、ギ酸エステルが反応系中に存在するアルコールと遊離のギ酸により生成される。ギ酸エステルは沸点が低く(例えば、ギ酸メチルエステルは沸点31℃)、反応混合物から失われる傾向があり、そしてそれによりアルカリ金属の

(6)

ギ酸塩とアルコールの濃度が低下する。それゆえ、目的生成物の収率を改善するためには、留出ギ酸エステルを回収し、それを反応混合物に循環使用する必要がある。

米国特許第3,826,818号で知られている如く、ニチオン酸アルカリは二酸化イオウとアルカリ金属のギ酸塩を、緩活性なカルボニル群を有する有機溶媒、例えば、溶媒としてジメチルホルムアミド(以下ホルムアミド法と略記する。)中でアルカリ金属のメタ重亜硫酸塩、重亜硫酸塩又は水酸化物と反応させることにより製造することができる。該米国特許第3,826,818号に開示された方法により行なわれた実験では、イオウに対し85%又ギ酸ナトリウムに対し69%の収率で93%の純度を有するニチオン酸ナトリウムが得られた。

ニチオン酸ナトリウムが改良された純度と収率で生成される米国特許第3,826,818号のホルムアミド法は、アルコール溶媒法より有利であり、この方法では全反応時間が従来のアルコール溶媒

(7)

酸化イオウと重亜硫酸イオンが関与し、ギ酸イオンともどもニチオン酸ナトリウムの生成に必須の部分であると信じられている。該ホルムアミド法ではジメチルホルムアミドに吸収された二酸化イオウがギ酸ナトリウムとメタ重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム又は水酸化ナトリウムの水溶液に加えられるので、ニチオン酸ナトリウムの生成反応は $\text{SO}_2/\text{DMF}$ (ジメチルホルムアミド)溶液がそれに加えられるやいなや瞬時に開始し、進行する。さらに、DMFは重亜硫酸ナトリウムのニチオン酸ナトリウムへの変換を促進する触媒として作用する。結果として、 $\text{SO}_2/\text{DMF}$ 溶液が加えられる初期段階で、多すぎる結晶の塊が生成されやすくなり、それによつて微細な粒径の生成物が形成されることとなる。

本発明の方法は米国特許第3,826,818号の方法を改良したものである。

本発明者等はギ酸ナトリウムと二酸化イオウを緩活性なカルボニルグループを有する有機溶媒中でアルカリ金属の炭酸塩又は重炭酸塩と反応させ

(9)

法での5~6時間に較べて、2時間以内とかなり減少し、作業手順で大変便利である、すなわち、アルコール溶媒法固有の前記の作業上の不利な点を避けている。

しかし、米国特許第3,826,818号のホルムアミド法の一つの重大な欠点は、生成されたニチオン酸ナトリウムの粒径(80-50ミクロン)が非常に微細で、この方法が商業上の値に乏しいということである。ニチオン酸ナトリウムの粒径は、その安定性と処理の見地から非常に重要である、というのは特に湿気のある環境に置かれたとき、それが非常に不安定となるからである。さらに、その粒径が微細になるほど、分解したり、ケーキ状にかたまりやすくなり、かつそのまゝでは取扱いがより困難となり、これらのことはその商品化の重要な要因となる。

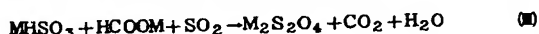
前記のホルムアミド法でのかような微細な粒子の生成は次のように説明される。ニチオン酸ナトリウムの生成の反応機構は明白には理解されていないが、前記特許も提案されているように反応に二

(8)

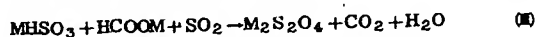
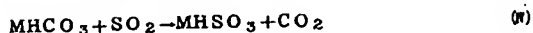
ることを特徴とする非常に改良された粒径を有する無水ニチオン酸ナトリウムの製造方法を期せずして発見した。

本発明の方法によれば生成するニチオン酸ナトリウムの粒径が改良されるばかりでなく、その純度と収率も大きく向上する。

この発明の方法は次の反応式により説明されるが、式中アルカリ金属化合物はアルカリ金属炭酸塩である。



ここでMはアルカリ金属を表わす。アルカリ金属重炭酸塩がアルカリ金属化合物として用いられるときは、次の式のごとくになる。



ここでMは前に定義した通りである。

この発明の方法で用いられる適当なアルカリ金属化合物はアルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩でよいが、このうち炭酸ナトリウム、重炭

(10)

酸ナトリウムが好ましい。炭酸ナトリウムがもつとも好ましい。

この発明の方法で用いられる適当な有機溶媒としてはジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミドなどを含む。ジメチルホルムアミドとジメチルアセトアミドが好ましく、ジメチルホルムアミドがもつとも好ましい。

ほとんどは無水のジメチルホルムアミド媒体を使用してもよいが、本発明方法では水-DMF媒体中で行われるのが好ましい。DMFと水の割合は全ての反応物が添加されたときに、DMFの水に対する最適を割合が重量で水82~20%に対しDMF約8~80%となる割合である。反応装置内で水の濃度が32%以上になると、生成したニチオン酸ナトリウムが反応混合物中に過度に溶解しやすくなり、そのために収率を低下させる。一方、水の濃度が20%以下になると、生成物の純度と粒径が逆に悪影響を受ける。

本発明の方法を実施する場合に、原料の好まし

(11)

酸化イオウが長時間にわたって添加される。本発明の方法を実施するにあたっては、反応溶液のpHが、反応系中でアミド溶媒の緩衝作用のため、二酸化イオウの添加速度にかかわらず、自動的に約4.7~4.2に制御されるため、反応系への二酸化イオウの導入中に特別の注意を払う必要はない。

本発明によれば、好ましい反応温度は約60℃~約65℃の範囲にあり、もつとも好ましいのは約61℃~約68℃の範囲にある。この発明の方法は加圧下で実施することもできるが、常圧下で行なう方がより好ましい。

本発明の方法によるニチオン酸ナトリウム生成物が、反応混合物から沈殿するならば、メタノールでの洗浄と乾燥により回収しうるし、必要すれば有機溶媒も回収再使用することができる。

前記のごとく、本発明により生成されたニチオン酸ナトリウムは、米国特許第3,826,818号の方法で得た生成物(80~50ミクロン)と較べて、改良された粒径(75~105ミクロン)

(13)

特開昭56-73602(4)

い量的割合は次の通りである。アルカリ金属化合物として炭酸ナトリウムるとき、二酸化イオウ128部に対してギ酸ナトリウム85~92部、炭酸ナトリウム48~58部、有機溶媒870~550部、水170~260部が使用される、これらは全て重量部である。アルカリ金属化合物として重炭酸ナトリウムが使用されるときには、重炭酸ナトリウム80~88部が用いられ、一方他の原料の量的割合は前記と同じである。

この発明の方法を実施する場合には、ギ酸ナトリウムを理論量以上の過剰に使用する方が好ましい。反応系中の過剰のギ酸ナトリウムはニチオン酸ナトリウムの分解を防ぐ傾向がある。ギ酸ナトリウムの二酸化イオウに対する好ましいモル比は二酸化イオウの2.00に対しギ酸ナトリウムの1.25~1.85である、すなわち、化学量論的当量以上のギ酸ナトリウムを25~85%過剰に用いることが好都合であることが判っている。

前記のごとく、アルコール溶媒法では、反応溶液のpHを8.9以上に維持するために、反応系に二

(12)

を有する。

本発明方法および米国特許第3,826,818号の方法により生成されたニチオン酸ナトリウムの粒度分布を比較して下記表1に示す。

表 1

粒 径 ( $\mu$ )	本発明の実施例1 分布(%)	米国特許第3,826,818 の実施例1分布(%)
>105	12.0	0.0
105-75	78.6	0.5
75-68	10.0	0.0
68-58	8.6	19.8
58-44	0.4	50.4
44-37	0.0	10.7
<37	0.4	18.6

本発明によるかかる改良した粒径の生成理由は、明白には理解できないが、しかし水-DMF混合物にほとんど不溶解である炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムが、ニチオン酸ナトリウムの生成反応の開始の遅滞に影響し、かつ徐々にニチオン

(14)

酸ナトリウムの生成を制御することを、反応経過が示している。換言すれば、 $\text{SO}_2/\text{DMF}$  溶液がギ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムの水溶液に加えられると、中和反応(II)又は(III)は、ニチオン酸ナトリウムの生成反応が実際に開始する前に、二酸化炭素の発生で先に起る。さらに、水-DMF混合物中の炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムの僅かな溶解度により、中和反応は不均一に進行し、それが一層反応を遅くさせる。このような開始の遅滞と反応の遅れが、結晶の種を時間の経過(熟成)によつてより大きいものに成長せしめると共に、生成物の純度を向上せしめる。

本発明の方法によれば、ニチオン酸ナトリウムは、二酸化イオウに対し92%、ギ酸ナトリウムに対し71%の収率で、95%の純度を有し、かつ75~105ミクロンの粒子の大きさの80%以上の分布を有するものが生成される。

本発明はバッチ法でも又連続法でも実施される。

本発明によるバッチ法では、二酸化イオウが有

(15)

成したスラリーは最後の反応器から逡過され、メタノールで洗滌されさらに乾燥される。カスケード中での反応液の全滞留時間は約1.5時間~約8.0時間である。

好ましい具体例では、ジメチルホルムアミドに吸収された18~20%の二酸化イオウの溶液が、カスケード式に連結した複数の反応器の最初の反応器の第一の給液口に、1分当り14部の割合で連続供給され、同時にかつ連続して12%~16%炭酸ナトリウムおよび21%~25%ギ酸ナトリウムを含む水溶液が1分当り8.0部の割合で該最初の反応器の第二の入口に供給され、さらに最後の反応器から1分当り21.5部のスラリー流出速度で放出される生成物を回収する。反応は攪拌下、約60℃~約65℃の温度で行われる。カスケード中の反応混合物の全滞留時間は約2時間である。

次の実施例により本発明を説明するが、しかしそれらは本発明の範囲を限定するものではない。部およびパーセントはそれぞれ重量部および重量

(17)

機溶媒、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド中に吸収され、そしてギ酸ナトリウムおよびアルカリ金属化合物が攪拌加熱下に水に溶解せしめられ、次に二酸化イオウと有機溶媒の混合物が、ギ酸ナトリウムとアルカリ金属混合物の水溶液に、約60℃から約65℃の温度で、約20分間にわたつて添加され、さらに、反応混合物は約60℃から約65℃の温度で、約1.25~約2.0時間加熱され、しかる後、生成物は逡過され、メタノールで洗滌され、乾燥される。

本発明の連続法では、多数の反応器が二つの給液口を有する最初の反応器と逡過乾燥器を設けた最後の反応器を持ち、カスケード式に配列される。最初の反応器の一つの給液口から二酸化イオウの有機溶媒溶液が連続的に供給され、同時に、攪拌下、反応温度を約60℃~約65℃の範囲に保持しながら他の入口を経て反応器にギ酸ナトリウムとアルカリ金属化合物の水溶液を給液する。反応は、攪拌下、反応温度を約60℃~約65℃の範囲に保持しながら、カスケード中で続けられ、生

(16)

パーセントである。

#### 実施例1

二酸化イオウ76部を500mlのエルレンマイヤー・フラスコ中のジメチルホルムアミド217部に吸収させた。温度計、空冷凝縮器、機械的攪拌器を備えた容量1ℓの丸底フラスコ中に、ギ酸ナトリウム52.4部および炭酸ナトリウム31.4部を水102部に50℃で攪拌しつつ溶解した。 $\text{SO}_2/\text{DMF}$ 混合物を約20分間にわたり上記フラスコに攪拌しつつ滴下ろうとから添加し、次いで反応混合物を61℃でさらに1時間20分攪拌した。その後、生成した結晶を二酸化炭素雰囲気下で逡過し、メタノール80ml部で二度洗滌し、さらに減圧下、56℃で1時間乾燥した。高純度(95.0%)の無水ニチオン酸ナトリウム100部が、二酸化イオウに対し92%、ギ酸ナトリウムに対し71%の収率で得られた。篩分け試験の結果生成物の80%以上の粒径が75ミクロンより大きいことが分つた。

#### 実施例2

(18)

二酸化イオウ 9.8 部を 500 ml のエルレンマイヤー・フラスコ中のジメチルホルムアミド 84.0 部に吸収した。温度計、空冷凝縮器、機械的攪拌器を備えた 1 l の丸底フラスコ中で、ギ酸ナトリウム 6.4 部と重碳酸ナトリウム 6.1 部を水 16.0 部に 5.5℃ で攪拌しつつ溶解した。SO<sub>2</sub>/DMF 混合物を滴下ろうとから約 20 分間にわたり上記フラスコに添加し、次いで反応混合物を 6.0℃ でさらに 1 時間 30 分攪拌した。反応終了後、生成した結晶を窒素雰囲気下で戸過し、メタノール 50 ml 部で二度洗滌し、さらに減圧下 5.5℃ で乾燥した。純度 90.1% の無水ニチオン酸ナトリウム 12.5 部が二酸化イオウに対し 89%、ギ酸ナトリウムに対し 69% の収率で得られた。生成物の 70% 以上の粒径は 70 ミクロンより大であつた。

#### 実施例 8

二酸化イオウ 10.8 部を 500 ml のエルレンマイヤー・フラスコ中のジメチルアセトアミド (DMAC) 45.0 部に吸収した。温度計、空冷凝縮器、機械的攪拌器を備えた 1 l の丸底フラスコの

(19)

DEF 混合物を約 2.5 分間にわたり上記フラスコに攪拌しつつ滴下ろうとから添加し、次いで反応混合物を 6.1℃ でさらに 1 時間 30 分攪拌した。その後、生成した結晶を窒素雰囲気下で戸過し、メタノール 50 ml 部で二度洗滌し、さらに減圧下 5.5℃ で 1 時間乾燥した。純度 89.5% を有する無水ニチオン酸ナトリウム 12.9 部が、二酸化イオウに対し 87%、ギ酸ナトリウムに対し 68% の収率で得られた。生成物の 80% 以上の粒径は 60 ミクロンより大であつた。

#### 実施例 5

4 段連続スラリー移送反応装置を各々機械的攪拌器と開孔部を備えた 600 ml のガラス製反応器 4 個をカスケード式に連結して構成した。最初の反応器は 2 つの給液口を有し、又最後の反応器には、反応装置から直接に生成物を回収するため、特別に設計したガラスの戸過乾燥器を設けた。反応装置を約 60℃ の温度に保持した湯浴に浸した。18.7% の二酸化イオウを含むジメチルホルムアミド溶液を 1 つの給液口から最初の反応器へ 1 分

(21)

特開昭 56-73602(6)

中で、炭酸ナトリウム 42.5 部とギ酸ナトリウム 72.8 部を水 200 部に 5.8℃ で攪拌しつつ溶解した。

この段階で、SO<sub>2</sub>/DMAC 混合物を約 20 分間にわたりフラスコに攪拌しつつ滴下ろうとから添加し、次いで反応混合物を 6.1℃ でさらに 1 時間 30 分攪拌した。その後、生成した結晶を窒素雰囲気下で戸過し、メタノール 50 ml 部で二度洗滌し、さらに減圧下 5.5℃ で 1 時間乾燥した。純度 91.1% を有する無水ニチオン酸ナトリウム 13.7 部が、二酸化イオウに対し 89%、ギ酸ナトリウムに対し 68% の収率で得られた。75% 以上の粒径は 70 ミクロンより大であつた。

#### 実施例 4

二酸化イオウ 9.8 部を 1 l のエルレンマイヤー・フラスコ中のジエチルホルムアミド (DEF) 42.4 部に吸収した。温度計、空冷凝縮器、機械的攪拌器を備えた 1 l の丸底フラスコの中で、ギ酸ナトリウム 6.6 部および炭酸ナトリウム 42.8 部を水 19.0 部に 5.0℃ で攪拌しつつ溶解した。SO<sub>2</sub>

(20)

当り 1.4 部の割合で連続的に供給した。一方 13.5% の炭酸ナトリウムおよび 22.5% のギ酸ナトリウムを含む水溶液を 1 分当り 8.0 部の速度で他の入口から同時に供給すると、最後の反応器から 1 分当り 21.5 部のスラリーが取り出された。反応混合物の全滞留時間は約 2 時間であつた。生成物のスラリーを上記ガラス製戸過乾燥器に入れ、戸過後メタノールで二度洗滌し、さらに減圧下 5.5℃ で乾燥した。このようにして得られた生成物の純度は 90% であり、収率は二酸化イオウおよびギ酸ナトリウムに対しそれぞれ 90% および 69% であつた。生成物の 85% 以上の粒径は 75 ミクロンより大であつた。

特許出願人 財団法人 韓国科学技術研究所

同上 大韓製糖株式会社

代理人 弁理士 李 國 顯

同上 岩見谷 周志

(22)